Beiträge zur Kenntnis des o- und ana-Oxychinolins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Hans Wilhelm Ludwig

aus

Mainz.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1913.

Dekan:

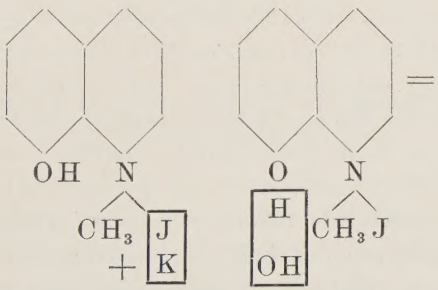
Prof. Dr. L. Gattermann.

Referent:

Prof. Dr. L. Gattermann

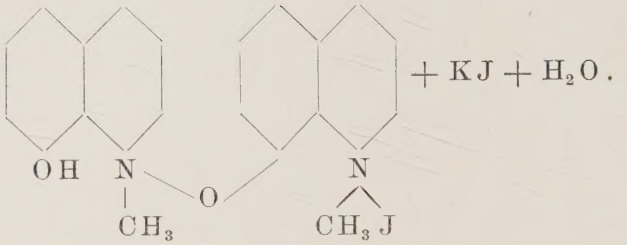
Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Unter den verschiedenen Oxyderivaten des Chinolins nimmt das o-Oxychinolin insofern eine abweichende Stellung ein, als das Jodmethylat dieser Verbindung bei der Zersetzung mit Alkalien oder Ammoniak in der Kälte nicht direkt die quartäre Ammoniumbase, sondern zunächst ein jodhaltiges Zwischenprodukt liefert. Dieses abnorme Verhalten des o-Oxychinolin-Jodmethylats ist bereits von Lippmann und Fleißner[1] beobachtet worden, doch ist es erst durch die Untersuchungen von Claus und Howitz[2] gelungen, die dabei stattfindende Reaktion aufzuklären und die Konstitution des entstandenen Stoffes festzustellen. Nach ihrer Annahme wird durch ein Molekül Alkali oder Ammoniak zwei Molekülen des Jodmethylats ein Molekül Jodwasserstoff entzogen, und man erhält ein intermediäres Jodid nach folgender Gleichung:



[1] Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaften Wien. Math.-naturw. Klasse 98, Abt. II b, S. 656 ff.

[2] J. f. pr. Ch. (2) 42, 222.



Wird die zur Entziehung eines Moleküls Jodwasserstoff aus zwei Molekülen genau berechnete Menge Alkali angewandt, so kristallisiert das intermediäre Jodid aus der Reaktionsflüssigkeit aus, während bei Anwendung eines Überschusses von Kali oder Ammoniak die Verbindung als das betreffende Alkalisalz in Lösung bleibt. Das zweite Jodatom kann erst durch Kochen mit konzentriertem Kali oder durch Umsetzung mit Silberoxyd entzogen werden.

Von substituierten o-Oxychinolinen war in dieser Richtung bisher nur das ana-Brom-o-Oxychinolin von Claus und Mohl[1] untersucht worden; das Jodmethylat dieser Verbindung verhält sich nach den Angaben der genannten Autoren genau so wie das des einfachen o-Oxychinolins.

Es wurde mir daher von Herrn Dr. Howitz die Aufgabe gestellt, einige weitere substituierte o-Oxychinoline hinsichtlich des Verhaltens ihrer Jodmethylate gegen Alkalien usw. zu untersuchen. Ich wählte zunächst zu diesem Zwecke das ana-Nitro-o-Oxychinolin, konnte aber leider davon kein Jodmethylat erhalten, weshalb ich dann p-Nitro-, p-Brom- und p-Chlor-o-Oxychinolin, welche Jodmethylate bilden, zu meinen Versuchen verwendete. Da von den beiden letzteren auch die Methyläther bisher nicht bekannt waren, benutzte ich die Gelegenheit, auch diese darzustellen und zu untersuchen.

[1] J. f. pr. Ch. (2) 54, 9.

Von ihnen gelangte ich über das Jodmethylat nach der Deckerschen[1] Oxydationsmethode leicht zu den entsprechenden Methoxychinolonen und durch deren Verseifung zu den Oxychinolonen.

Anschließend an die Arbeit von Schwarz[2], der Nitroderivate von p- und o-Alkoxy- und -Oxychinolonen dargestellt und untersucht hatte, unternahm ich es, einige Nitroderivate von ana-Alkoxychinolonen zu gewinnen.

Da Nitro-ana-Alkoxychinoline keine Jodmethylate bilden, weil eine NO_2-Gruppe in der o-Stellung zum Chinolinring sich befindet und solche Nitrochinoline Jodmethyl nicht mehr zu addieren imstande sind, so konnte ich auf diesem Wege, der bei o- und p-Oxychinolin leicht zum Ziele führt, nicht zu den gewünschten Nitro-Alkoxychinolonen gelangen. Vielmehr mußte ich von ana-Alkoxychinolin ausgehen, es über das Halogenalkylat in das entsprechende Chinolon verwandeln und dieses dann zu nitrieren versuchen. Die Nitrierung bietet, wie sich gezeigt hat, große Schwierigkeiten, und es gelingt nur schwer, einheitliche Produkte zu erzielen. Ich mußte mich deshalb darauf beschränken, nur einige Nitro-ana-Alkoxychinolone darzustellen und zu beschreiben und konnte deren Verseifung wegen der ungünstigen Ausbeuten nicht mehr ausführen.

Versuche zur Darstellung des ana-Nitro-o-Oxychinolin-Jodmethylats.

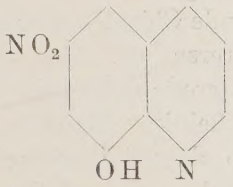
Meine erste Aufgabe war, das ana-Nitro-o-Oxychinolin-Jodmethylat darzustellen. Zu dem ana-Nitro-o-Oxychinolin gelangte ich nach Vis[3], indem ich das ana-Nitro-o-Aethoxychinolin durch Erhitzen mit Salzsäure

[1] J. f. pr. Ch. (2) 54, 161.
[2] Dr. jur. Schwarz, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1910.
[3] J. f. pr. Ch. (2) 45, 531.

im Bombenrohr verseifte. Das so erhaltene Produkt versuchte ich in das Jodmethylat zu verwandeln, indem ich es mit der berechneten Menge Jodmethyl im Rohr bei verschiedenen Temperaturen erhitzte. Eine Anlagerung von Jodmethyl konnte aber nicht erreicht werden, denn schon beim Erhitzen auf 100° war der Röhreninhalt vollständig verharzt. Es ist dies ja insofern nicht allzu verwunderlich, als auch das ana-Brom-o-Oxychinolin nach den Angaben von Claus und Mohl[1] nur sehr schwer und unvollständig Jodmethyl addiert.

Ich wandte mich daher den in p-Stellung substituierten o-Oxychinolinen zu und untersuchte zuerst das

p-Nitro-o-Oxychinolin.



Um diese Verbindung zu erhalten, mußte ich von dem p-Nitro-o-Methoxychinolin ausgehen, welches bereits von Schwarz[2] aus p-Nitro-o-Anisidin mit Hilfe der Skraupschen Synthese dargestellt und beschrieben wurde. Ich bediente mich zur Gewinnung dieses Stoffes derselben Methode, nur verfuhr ich im wesentlichen nach der von Knüppel[3] für analoge Fälle angegebenen Vorschrift: Ich erhitzte 30 g Nitroanisidin mit 60 g konzentrierter Schwefelsäure, 65 g Glyzerin und 35 g Arsensäure vier Stunden lang am Rückflußkühler. Nach dem

[1] J. f. p. Ch. (2) 54, 9.
[2] Dr. jur. Schwarz, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1910.
[3] Ber. 29, 703.

Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wobei sich die Chinolinbase als grüngelber Niederschlag abschied, der abfiltriert und ausgewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung, vor allem zur Trennung von etwa noch unverändertem Anisidin, wurde das Rohprodukt aus Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen Kristalle waren, wie die angestellte Reaktion mit R-Salz ergab, frei von Anisidin und zeigten den von Schwarz angegebenen Schmelzpunkt von 150°. — Die Verseifung des p-Nitro-o-Methoxychinolins versuchte ich zunächst durch Kochen der Substanz mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure am Rückflußkühler, es trat jedoch selbst nach mehrstündigem Erhitzen keine Veränderung ein. Dagegen führte zweistündiges Erhitzen des Methyläthers mit 40%iger Bromwasserstoffsäure auf 140° im Bombenrohr vollständige Verseifung herbei. Nach dem Erkalten fanden sich in der Röhre braune Kristalle des bromwasserstoffsauren Salzes vor, die sich in Wasser, selbst beim Kochen, nur schwer lösten. Die bromwasserstoffsaure Lösung wurde mit Kaliumacetat im Überschuß versetzt, wobei das p-Nitro-o-Oxychinolin als gelbbrauner Niederschlag ausfiel. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Es löste sich leicht in heißem Alkohol. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung, besonders nach Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung, schied sich die Verbindung in feinen weißen Nädelchen aus, die bei 195° schmelzen.

Analyse.

1. Stickstoffbestimmung.

Substanz: 0,0897 g; N: 11,8 ccm, 25°, 750 mm.

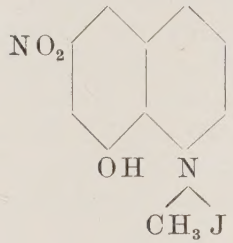
2. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Substanz: 0,1029 g; CO_2: 0,2133 g; H_2O: 0,0343 g.

$C_9H_6O_3N_2$ (Mol.-Gew. 190).

Berechnet:	Gefunden:
14,74% N	14,41% N
56,84% C	56,53% C
3,16% H	3,63% H.

p-Nitro-o-Oxychinolin-Jodmethylat.



Um zu dem Jodmethylat zu gelangen, erhitzte ich das p-Nitro-o-Oxychinolin mit der berechneten Menge Jodmethyl im Bombenrohr. Die beste Ausbeute erhielt ich nach siebenstündigem Erhitzen auf 110°. Der Röhreninhalt wurde zur Entfernung etwa unveränderten Ausgangsmaterials mehrmals mit Äther ausgezogen und der verbleibende Rückstand in heißem Wasser gelöst. Beim Eindampfen der Lösung schieden sich zuerst die gebildeten Polyjodide aus, die abfiltriert wurden. Aus dem Filtrat kristallisiert bei genügender Konzentration das Jodmethylat in braunroten Nadeln aus, die bei 225° unter Aufschäumen schmelzen.

Analyse.

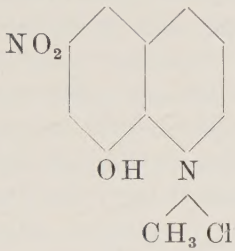
Jodbestimmung.

Substanz: 0,1060 g; AgJ: 0,0746 g.

$C_{10}H_9O_3N_2J$ (Mol.-Gew. 332).

Berechnet:	Gefunden:
38,24% J	38,04% J.

p-Nitro-o-Oxychinolin-Chlormethylat.



Aus dem p-Nitro-o-Oxychinolin-Jodmethylat wurde das entsprechende Chlormethylat durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt. Diese ist vollständig, wenn man die Lösung des Jodmethylats eine Stunde lang auf dem Dampfbad mit einem Überschuß von frisch gefälltem Chlorsilber digeriert. Aus der nach dem Abfiltrieren stark eingedampften Lösung kristallisiert das Chlormethylat in braungelben Nadeln aus, die einen Schmelzpunkt von 230° zeigen. Derselbe Stoff entsteht, wenn man das nachher zu beschreibende p-Nitro-o-Oxychinolin-Methylhydroxyd in verdünnter Salzsäure löst.

Analyse.

Chlorbestimmung.

Substanz: 0,1221 g; AgCl: 0,0736 g.

$C_{10}H_9O_3N_2Cl$ (Mol.-Gew. 240,5).

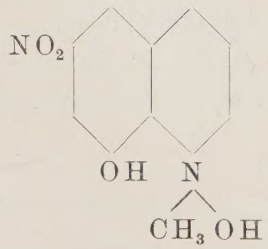
Berechnet:	Gefunden:
14,76 % Cl	14,91 % Cl.

Nach den Erfahrungen, die Claus und Howitz[1] mit dem Jodmethylat des o-Oxychinolins und Claus

[1] J. f. pr. Ch. (2) 42, 222.

und Mohl[1] mit demjenigen des ana-Brom-o-Oxychinolins gemacht hatten, war zunächst zu erwarten, daß auch das Jodmethylat des p-Nitro-o-Oxychinolins die Fähigkeit haben werde, ein intermediäres Jodid zu bilden. Während aber aus den genannten Jodmethylaten durch Einwirkung von Alkalien oder Ammoniak in der Kälte zunächst ein intermediäres Jodid sich bildet, indem zwei Molekülen Jodmethylat ein Molekül Jodwasserstoff entzogen wird, zeigt das Jodmethylat des p-Nitro-o-Oxychinolins ein anderes Verhalten. Hier schlugen alle Versuche, ein intermediäres Produkt zu erhalten, fehl. Selbst als ich zu einer gewogenen Menge Jodmethylat die zur Bildung des intermediären Jodids genau berechnete Menge Natron oder Soda hinzufügte, fiel zwar ein roter Niederschlag aus, der sich aber als völlig jodfrei erwies und somit die Ammoniumbase darstellte. Es war demnach die Hälfte des Jodmethylats in das schwerer lösliche Methylhydroxyd umgewandelt worden, während die andere Hälfte als unverändertes Jodmethylat in Lösung blieb.

p-Nitro-o-Oxychinolin-Methylhydroxyd.



Diese quartäre Ammoniumbase kann aus dem Jodmethylat nicht nur durch Zusatz von Natronlauge oder

[1] J. f. pr. Ch. (2) **54**, 9.

Ammoniak, sondern sogar schon durch kohlensaures Ammon erhalten werden. Es fielen, manchmal erst nach längerem Stehen, lange rote, seideglänzende Nadeln aus, die sich aus heißem Wasser umkristallisieren ließen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 182°, doch tritt schon bei 100° unter Dunkelfärbung eine teilweise Zersetzung ein. Bei dieser Temperatur verlieren sie ein Molekül Wasser, das aus den beiden Hydroxylgruppen stammt, und gehen in das Anhydrid über, wie dies auch von Claus und Howitz[1] für die vom p-Oxychinolin sich ableitenden quartären Ammoniumhydroxyde nachgewiesen wurde. Es war daher auch nicht möglich, eine Kristallwasserbestimmung durch Erhitzen auf 100° auszuführen. Ich schlug den von Claus und Howitz[2] angegebenen Weg der indirekten Methode ein: Die lufttrockene Ammoniumbase wurde durch Eindampfen mit Salzsäure zur Trockne in das Chlormethylat übergeführt und dieses bei 110° getrocknet. Hat man Base und Chlormethylat gewogen, so kann man leicht berechnen, welche Menge der Base dem erhaltenen Chlormethylat entspricht. Die so erhaltene Zahl, von dem Gewicht der ursprünglich angewandten Substanz abgezogen, ergibt die Menge des gesuchten Kristallwassers. Auf diesem Wege stellte ich fest, daß die vorliegende Chinoliniumbase kein Kristallwasser enthält, denn die von mir erhaltene Menge Chlormethylat entsprach derjenigen, die aus dem Ammoniumhydroxyd, ohne Kristallwasser, zu erwarten war. 0,1100 g Base gaben 0,1212 g Chlormethylat, während sich 0,1191 g berechnen.

[1] J. f. pr. Ch. (2) 43, 505 ff.
[2] J. f. pr. Ch. (2) 43, 528.

Analyse.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

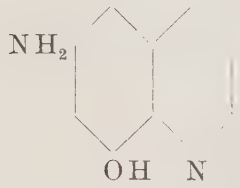
Substanz: 0,1065 g; CO_2: 0,2106 g; H_2O: 0,0411 g.

$C_{10}H_{10}O_4N_2$ (Mol.-Gew. 222).

Berechnet:	Gefunden:
54,05 % C	53,93 % C
4,51 % H	4,32 % H.

Da die Vermutung nahe lag, daß das abweichende Verhalten des p-Nitro-o-Oxychinolin-Jodmethylats durch die Nitrogruppe bedingt sein könne, empfahl es sich, andere substituierte o-Oxychinoline darzustellen und in dieser Richtung zu untersuchen. Ich wählte zu diesem Zwecke das p-Brom- und das p-Chlor-o-Oxychinolin. Um zu diesen Verbindungen zu gelangen, konnte ich vom p-Amino-o-Oxychinolin ausgehen, dieses diazotieren und nach Sandmeyer Halogen einführen. Es fiel mir demnach zunächst die Aufgabe zu, das bisher noch unbekannte p-Amino-o-Oxychinolin darzustellen und in seinen Eigenschaften zu untersuchen.

p-Amino-o-Oxychinolin.



Die in ähnlichen Fällen häufig angewandte Methode der Reduktion mit Schwefelammonium führte nicht zum Ziel. Ich erhielt jedoch recht gute Ausbeuten, als ich die Reduktion des p-Nitro-o-Oxychinolins mit Zinnchlorür und Salzsäure vornahm. Dabei lag nur die Ge-

fahr vor, daß Halogen in den Kern treten könnte. Das war jedoch, wie die Untersuchung ergab, nicht der Fall. Ich verfuhr folgendermaßen:

Das p-Nitro-o-Oxychinolin wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung allmählich mit einer Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür in wenig konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Dampfbade war die Reduktion beendet. Um das Zinn zu entfernen, leitete ich in der Wärme eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff ein; vollständig war die Ausfällung aber erst, nachdem das Einleiten in die stark verdünnte Lösung mehrmals wiederholt war. Nach dem Abfiltrieren des Schwefelzinns wurde die klare Lösung stark eingedampft, bis beim Abkühlen das salzsaure Salz des p-Amino-o-Oxychinolins auskristallisierte, welches abfiltriert und durch Abpressen auf einem Tonteller getrocknet wurde. Aus ihm gewinnt man die freie Base, indem man zu der wässerigen Lösung des Chlorhydrats tropfenweise Soda zufügt, bis keine Fällung mehr stattfindet. Der Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren und Trocknen aus Alkohol mit wenig Wasser umkristallisiert, woraus man das reine p-Amino-o-Oxychinolin in braunen Blättchen erhält. Der Schmelzpunkt liegt bei 132°.

Analyse.

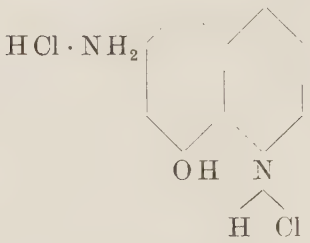
Stickstoffbestimmung.

Substanz: 0,1004 g; N: 15,75 ccm, 20°, 748 mm.

$C_9H_8ON_2$ (Mol.-Gew. 160).

Berechnet:	Gefunden:
17,50 % N	17,57 % N.

Salzsaures Salz des p-Amino-o-Oxychinolins.



Das salzsaure Salz bildet derbe braunrote Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen.

Analyse.

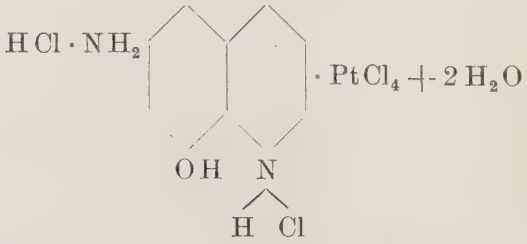
Chlorbestimmung.

Substanz: 0,1114 g; AgCl: 0,1370 g.

$C_9H_{10}ON_2Cl_2$ (Mol.-Gew. 233).

Berechnet:	Gefunden:
30,47 % Cl	30,42 % Cl.

Platinsalz des p-Amino-o-Oxychinolins.



Zur Darstellung des Platinsalzes wurde das salzsaure Salz unter Erwärmen in Wasser und wenig verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorwasserstoff-

säure versetzt. Beim Erkalten schied sich das Platinsalz in braunen Nadeln aus, die zwei Moleküle Kristallwasser enthalten.

Analyse.

1. Wasserbestimmung.

Substanz: 0,2038 g; H_2O: 0,0130 g.

$C_9H_8ON_2 \cdot 2\,HCl \cdot PtCl_4 + 2\,H_2O$ (Mol.-Gew. 606).

Berechnet:	Gefunden:
5,94 % H_2O	6,38 % H_2O.

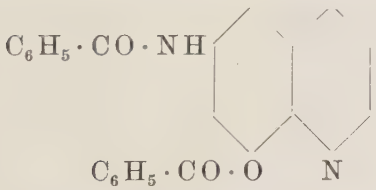
2. Platinbestimmung.

Substanz: 0,1908 g; Pt: 0,0646 g.

$C_9H_8ON_2 \cdot 2\,HCl \cdot PtCl_4$ (Mol.-Gew. 570).

Berechnet:	Gefunden:
34,21 % Pt	33,86 % Pt.

Dibenzoylverbindung des p-Amino-o-Oxychinolins.



Das Amino-Oxychinolin wurde nach der Schotten-Baumannschen Reaktion in die Benzoylverbindung übergeführt. Zu diesem Zwecke versetzte ich das p-Amino-o-Oxychinolin mit Benzoylchlorid und etwas Wasser unter Umschütteln und erwärmte nachher solange mit überschüssiger Natronlauge, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Die Benzoylverbindung fiel als graubrauner Niederschlag aus, welcher abfiltriert und zur Entfernung des benzoësauren Natriums

gut ausgewaschen wurde. Das Rohprodukt ließ sich aus wässerigem Alkohol umkristallisieren; man erhält so schwach rot gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 178°.

Wie zu erwarten war, beteiligte sich an der Reaktion sowohl die NH_2- wie die OH-Gruppe, so daß eine Dibenzoylverbindung entstand.

Analyse.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Substanz: 0,0768 g; CO_2: 0,2108 g; H_2O: 0,0354 g.

$C_{23}H_{16}O_3N_2$ (Mol.-Gew. 368).

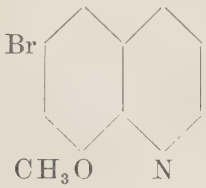
Berechnet:	Gefunden:
75,00% C	74,86% C
4,38% H	5,16% H.

Um das p-Brom-o-Oxychinolin zu gewinnen, kann man vom p-Amino-o-Oxychinolin ausgehen und mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion Brom für die NH_2-Gruppe einführen. Es erwies sich aber praktisch als zweckmäßiger, vom p-Amino-o-Methoxychinolin auszugehen, in diesem die NH_2-Gruppe durch Brom zu ersetzen und das so erhaltene Produkt nachher zu dem entsprechenden Oxychinolin zu verseifen. Das bereits von Schwarz[1] dargestellte und beschriebene p-Amino-o-Methoxychinolin erhielt ich ebenfalls aus dem p-Nitro-o-Methoxychinolin durch Reduktion; ich reduzierte jedoch nicht, wie Schwarz es für diesen Fall angibt, mit Eisenpulver und Essigsäure, sondern wiederum mit Zinnchlorür und Salzsäure. Ich löste 6 g p-Nitro-Methoxychinolin in 15 ccm konzentrierter Salzsäure und setzte unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 20 g Zinnchlorür in 15 ccm konzentrierter Salzsäure zu. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Dampfbade ließ ich

[1] Dr. jur. Schwarz, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1910.

das Reaktionsgemisch erkalten und versetzte mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Durch den Überschuß an Natronlauge wird das zusammen mit dem Aminomethoxychinolin ausgefallene Zinnhydroxyd gelöst. Der graue Niederschlag besteht dann nur aus p-Amino-o-Methoxychinolin und wird nach dem Abfiltrieren und Trocknen weiter verarbeitet. Eine kleine Menge des Aminoproduktes läßt sich noch aus dem Filtrat durch Ausschütteln mit Äther gewinnen.

p-Brom-o-Methoxychinolin.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das p-Amino-o-Methoxychinolin der Sandmeyerschen Reaktion unterworfen. 3 g des Aminoprodukts werden in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Dabei scheidet sich ein rotes unlösliches Diazosalz aus. Das Diazoprodukt wird nun in einen Kolben gegeben, in dem sich eine Lösung von 5 g Kupferbromür und 6 g Bromkalium in mäßig konzentrierter Schwefelsäure befindet. Sofort tritt unter lebhafter Stickstoffentwicklung die Reaktion ein, die nach halbstündigem Erhitzen auf dem Dampfbade beendet ist. Nach dem Erkalten wird mit Alkali im Überschuß versetzt, wobei ein dicker Niederschlag ausfällt. Sowohl Niederschlag wie Filtrat werden mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt das p-Brom-o-Methoxychinolin als rotes Öl zurück. Ein reineres

Produkt läßt sich erhalten, wenn man das Öl in verdünnter Salzsäure löst und die Base mit Natronlauge wieder zur Fällung bringt. Diese Methode empfiehlt sich auch schon deswegen, weil sie die beste Möglichkeit bietet, den nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibenden Rückstand quantitativ aus dem Destillierkolben zu entfernen. Bei Zusatz von Natron fällt das Bromprodukt zuerst als Öl aus, wird aber beim Stehen in der Kälte bald fest. Das p-Brom-o-Methoxychinolin läßt sich entweder aus Ligroin oder aus wässerigem Alkohol umkristallisieren; man erhält in beiden Fällen weiße Nadeln, die bei 45° schmelzen.

Analyse.

1. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Substanz: 0,0916 g; CO_2: 0,1705 g; H_2O: 0,0345 g.

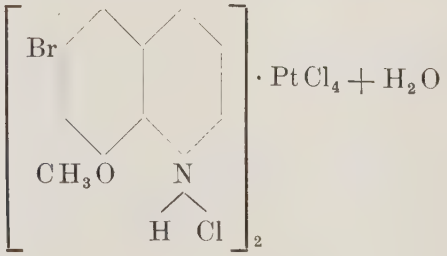
2. Brombestimmung (nach Carius).

Substanz: 0,1338 g; AgBr: 0,1066 g.

$C_{10}H_8ONBr$ (Mol.-Gew. 238).

Berechnet:	Gefunden:
50,42 % C	50,76 % C
3,36 % H	4,22 % H
33,61 % Br	33,90 % Br.

Platindoppelsalz des p-Brom-o-Methoxychinolins.



Löst man das p-Brom-o-Methoxychinolin in Salzsäure und gibt eine Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure hinzu, so fällt das Platindoppelsalz in feinen hellgelben Nadeln aus. Es kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser.

Analyse.

1. Wasserbestimmung.

Substanz: 0,2560 g; H_2O: 0,0047 g.

$(C_{10}H_8ONBr + HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$ (Mol.-Gew. 904).

Berechnet:	Gefunden:
1,99 % H_2O	1,84 % H_2O.

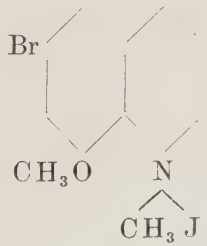
2. Platinbestimmung.

Substanz: 0,2513 g; Pt: 0,0542 g.

$(C_{10}H_8ONBr + HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (Mol.-Gew. 886).

Berechnet:	Gefunden:
22,01 % Pt	21,57 % Pt.

p-Brom-o-Methoxychinolin-Jodmethylat.



Die Bildung des Jodmethylats erfolgt glatt, wenn man die beiden Komponenten 5 Stunden im Bombenrohr auf 100 bis 110° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wird zur Entfernung des unveränderten Ausgangsmaterials und der gebildeten Polyjodide in der üblichen Weise

behandelt. Das Jodmethylat scheidet sich aus heißem Wasser beim langsamen Abkühlen in gelben Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 208°.

Analyse.

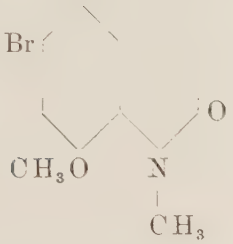
Jodbestimmung.

Substanz: 0,2043 g; AgJ: 0,1277 g.

$C_{11}H_{11}ONBrJ$ (Mol.-Gew. 380).

Berechnet:	Gefunden:
33,42% J	33,79% J.

p-Brom-o-Methoxy-N-Methylchinolon.



Das Jodmethylat führte ich nach der Vorschrift von Decker in das entsprechende Chinolon über. Die wässerige Lösung des Jodmethylats ließ ich tropfenweise in eine gutgekühlte und stark alkalische Ferricyankaliumlösung fließen. Sofort fiel das Chinolon in rötlichen Flocken aus. Das so erhaltene Produkt wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Aus wässerigem Alkohol kristallisiert das Chinolon in feinen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 148°

Analyse.

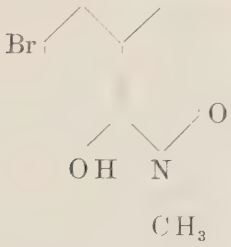
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Substanz: 0,1506 g; CO_2: 0,2732 g; H_2O: 0,0451 g.

$C_{11}H_{10}O_2NBr$ (Mol.-Gew. 268).

Berechnet:	Gefunden:
49,25% C	49,48% C
3,73% H	3,35% H.

p-Brom-o-Oxy-N-Methylchinolon.



Zur Verseifung erhitzte ich das p-Brom-o-Methoxy-N-Methylchinolon mit 40%iger Bromwasserstoffsäure 5 Stunden im Rohr auf 140—150°. Der gesamte Röhreninhalt löste sich in verdünnter Natronlauge, ein Beweis, daß die Verseifung vollständig war. Aus der alkalischen Lösung wurde das Oxychinolon durch Essigsäure ausgefällt. Das so erhaltene braune Produkt ließ sich leicht aus einer Mischung von Alkohol und Wasser umkristallisieren. Es resultierten derbe gelbe Kristalle, die bei 227° schmelzen.

Analyse.

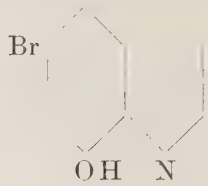
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Substanz: 0,0979 g; CO_2: 0,1706 g; H_2O: 0,0285 g.

$C_{10}H_8O_2NBr$ (Mol.-Gew. 254).

Berechnet:	Gefunden:
47,24% C	47,53% C
3,15% H	3,26% H.

p-Brom-o-Oxychinolin.



Die Verseifung des p-Brom-o-Methoxychinolins wurde durch dreistündiges Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr auf 150—160° bewerkstelligt. Nach dem Erkalten zeigten sich im Rohr Kristalle des bromwasserstoffsauren Salzes des Bromoxychinolins. Diese lösten sich leicht in Wasser. Auf Zusatz von verdünnter Natronlauge fiel zuerst ein Niederschlag aus, der sich jedoch bei weiterem Zusatz wieder löste. Aus der klaren alkalischen Lösung fällte ich das Bromoxychinolin durch Essigsäure und erhielt so einen schmutziggelben Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen umkristallisiert wurde. Auch hier erwies sich wässeriger Alkohol als das beste Kristallisationsmittel. Die daraus beim Erkalten sich abscheidenden hellgelben Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 145°.

Analyse.

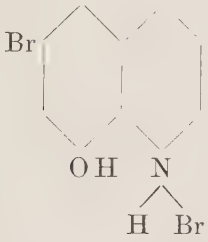
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Substanz: 0,1176 g; CO_2: 0,2082 g; H_2O: 0,0344 g.

C_9H_6ONBr (Mol.-Gew. 224).

Berechnet:	Gefunden:
48,21 % C	48,28 % C
2,68 % H	3,27 % H.

Bromwasserstoffsaures Salz des p-Brom-o-Oxychinolins.



Wie oben schon erwähnt, befanden sich nach beendeter Verseifung des p-Brom-o-Methoxychinolins im Rohr größere Mengen von Kristallen des bromwasserstoffsauren Salzes des p-Brom-o-Oxychinolins in Form von gelben Nadeln. Nachdem diese abfiltriert und zur Entfernung des anhaftenden Bromwasserstoffs mit wenig Wasser ausgewaschen waren, konnten sie ohne weitere Reinigung zur Analyse verwandt werden.

Analyse.

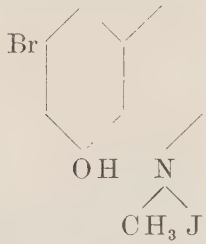
Brombestimmung (durch Fällung).

Substanz: 0,6131 g; AgBr: 0,3792 g.

$C_9H_6ONBr + HBr$ (Mol.-Gew. 305).

Berechnet:	Gefunden:
26,21 % Br	26,30 % Br.

p-Brom-o-Oxychinolin-Jodmethylat.



Als beste Bedingung für die Bildung des Jodmethylats ergaben die Versuche dreistündiges Erhitzen der in Reaktion tretenden Komponenten auf 110° im Rohr. Die weitere Behandlung war die gleiche wie bei anderen Jodmethylaten. Aus der beinahe zur Trockene eingedampften wässerigen Lösung schied sich beim Erkalten die Verbindung in braunroten Nadeln aus. Wie bei vielen Jodmethylaten tritt mit dem Schmelzen gleichzeitig eine Zersetzung unter Aufschäumen ein; dieser Punkt wird bei 210° erreicht.

Analyse.

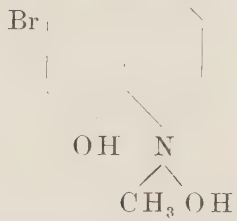
Jodbestimmung.

Substanz: 0,0960 g; AgJ: 0,0616 g.

$C_{10}H_9ONBrJ$ (Mol.-Gew. 366).

Berechnet:	Gefunden:
34,70% J	34,69% J.

p-Brom-o-Oxychinolin-Methylhydroxyd.



Als ich die konzentrierte Lösung des Jodmethylats in der Kälte mit Ammonkarbonat versetzte, fielen nach einiger Zeit orangegelbe Nadeln aus. Diese wurden abfiltriert und getrocknet. Wie die Prüfung mit Silbernitrat ergab, ist die Verbindung frei von Jod. Es entsteht demnach auch hier kein intermediäres Jodid, sondern sofort die Ammoniumbase. Das gleiche Resultat erhielt ich bei Anwendung von verdünntem Ammoniak. Der Schmelzpunkt des Methylhydroxyds war nicht festzustellen; die Zersetzung tritt bei 145° besonders lebhaft in Erscheinung.

Analyse.

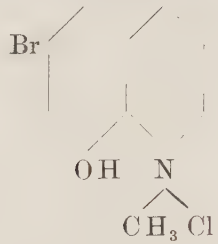
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Substanz: 0,0926 g; CO_2: 0,1587 g; H_2O: 0,0357 g.

$C_{10}H_{10}O_2NBr$ (Mol.-Gew. 256).

Berechnet:	Gefunden:
46,87 % C	46,74 % C
3,94 % H	4,31 % H.

p-Brom-o-Oxychinolin-Chlormethylat.



Das Chlormethylat wurde durch Neutralisieren der Ammoniumbase mit verdünnter Salzsäure und Eindampfen der Lösung hergestellt. Es kristallisiert aus Wasser in gut ausgebildeten gelben Nadeln, die bei 288° unter starkem Aufschäumen schmelzen.

Analyse.

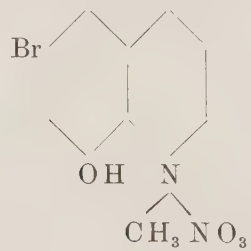
Chlorbestimmung.

Substanz: 0,1178 g; AgCl: 0,0628 g.

$C_{10}H_9ONBrCl$ (Mol.-Gew. 274,5).

Berechnet:	Gefunden:
12,93% Cl	13,19% Cl.

p-Brom-o-Oxychinolin-Nitratmethylat.



Fällt man in der Lösung des Jodmethylats das Jod mit Silbernitrat aus und filtriert von dem entstandenen Jodsilber ab, so kristallisiert aus dem Filtrat bei genügender Konzentration das p-Brom-o-Oxychinolin-Nitratmethylat in feinen weißen Nadeln aus. Derselbe Stoff läßt sich erhalten, wenn man das entsprechende Methylhydroxyd mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Bei 245° beginnen die Kristalle sich zu zersetzen.

Analyse.

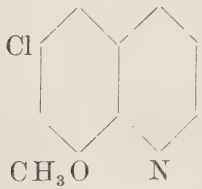
Stickstoffbestimmung.

Substanz: 0,1009 g; N: 8,35 ccm, 28°, 750 mm.

$C_{10}H_9O_4N_2Br$ (Mol.-Gew. 301).

Berechnet:	Gefunden:
9,30% N	8,91% N.

p-Chlor-o-Methoxychinolin.



Diese Verbindung kann auf analoge Weise wie das entsprechende Bromderivat gewonnen werden. Auch hier geht man vom p-Amino-o-Methoxychinolin aus. Dieses wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert, wobei wiederum ein rotes unlösliches Diazosalz gebildet wird. Die Reaktionsflüssigkeit gießt man allmählich in eine Lösung von Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure. Unter häufigem Umschütteln wird

dieses Gemisch noch eine halbe Stunde auf dem Dampfbade erhitzt, wobei das rote Diazosalz unter Stickstoffentwicklung umgesetzt wird. Das gebildete Chlorprodukt wird nach dem Abkühlen mit verdünnter Natronlauge ausgefällt. Es ist ebenso wie das entsprechende Bromderivat mit Wasserdampf nicht flüchtig. Man erhält die Base, indem man Niederschlag und Filtrat mehrmals ausäthert; nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt ein rotes Öl zurück, das beim Stehen in der Kälte bald fest wird. Die erstarrte Masse wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natron nochmals abgeschieden. Das so erhaltene Produkt ist fast weiß; ganz rein wird es durch Umkristallisieren aus heißem wässerigem Alkohol gewonnen. Es kristallisiert daraus in langen weißen, glänzenden Nadeln, die bei 56° schmelzen.

Analyse.

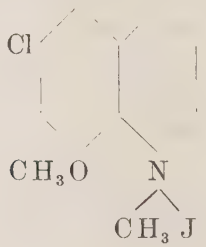
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Substanz: 0,1008 g; CO_2: 0,2287 g; H_2O: 0,0428 g.

$C_{10}H_8ONCl$ (Mol.-Gew. 193,5).

Berechnet:	Gefunden:
62,02 % C	61,88 % C
4,17 % H	4,75 % H.

p-Chlor-o-Methoxychinolin-Jodmethylat.



Das Jodmethylat bildet sich in guter Ausbeute, wenn man äquivalente Mengen von p-Chlor-o-Methoxychinolin und Jodmethyl im Bombenrohr drei Stunden auf 100—110° erhitzt. Nachdem der Inhalt der Röhre durch mehrmaliges Ausziehen mit Äther von etwa unverändertem Ausgangsmaterial befreit war, wurde die ganze Masse in Wasser gelöst. Beim Eindampfen mußte mehrmals filtriert werden, um die Polyjodide, die sich in voluminösen, dem Gewicht nach aber unbedeutenden Mengen abschieden, zu entfernen. Zuletzt kristallisierte aus der stark eingeengten Lösung das Jodmethylat in derben gelben Nadeln, die kein Kristallwasser enthalten und bei 227° schmelzen.

Analyse.

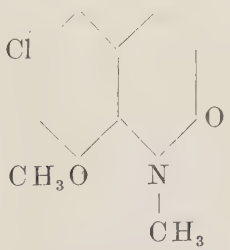
Jodbestimmung.

Substanz: 0,1210 g; AgJ: 0,0853 g.

$C_{11}H_{11}ONClJ$ (Mol.-Gew. 335,4).

Berechnet:	Gefunden:
37,84% J	38,11% J.

p-Chlor-o-Methoxy-N-Methylchinolon.



Die Oxydation des Jodmethylats wurde nach Decker mit stark alkalischer Ferricyankalilösung ausgeführt; ich

erhielt so das Chinolon sofort in gelben Flocken. Ein kleiner Teil blieb im Filtrat gelöst und wurde durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Reinigung wurde das Chinolon aus heißem Wasser umkristallisiert; es bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 138°.

Analyse.

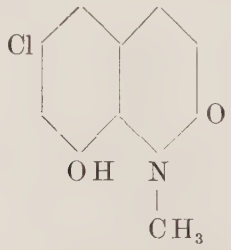
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Substanz: 0,0972 g; CO_2: 0,2102 g; H_2O: 0,0380 g.

$C_{11}H_{10}O_2NCl$ (Mol.-Gew. 223,5).

Berechnet:	Gefunden:
59,08 % C	58,98 % C
4,47 % H	4,36 % H.

p-Chlor-o-Oxy-N-Methylchinolon.



Die vollständige Verseifung des p-Chlor-o-Methoxy-N-Methylchinolons wird durch dreistündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 170° herbeigeführt. Nach dem Erkalten hatten sich im Rohr Kristalle des salzsauren Salzes ausgeschieden, die sich leicht in überschüssiger Natronlauge lösten. Das Oxychinolon selbst wurde aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure ausgefällt und abfiltriert. In Wasser und Alkohol

ist es nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in heißem Eisessig, aus dem es sich beim Erkalten, besonders nach Zusatz von etwas Wasser, in hellbraunen Nadeln wieder abscheidet. Der Schmelzpunkt ließ sich nicht feststellen, da die Substanz bei etwa 245° anfängt sich dunkel zu färben und Zersetzung erleidet.

Analyse.

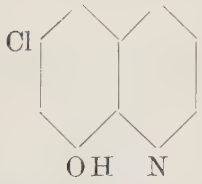
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Substanz: 0,1570 g; CO_2: 0,3284 g; H_2O: 0,0584 g.

$C_{10}H_8O_2NCl$ (Mol.-Gew. 209,5).

Berechnet:	Gefunden:
57,28% C	57,05% C
3,82% H	4,16% H.

p-Chlor-o-Oxychinolin.



Um diese Verbindung zu erhalten, erhitzte ich p-Chlor-o-Methoxychinolin mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr drei Stunden auf 170—180°. Die Verseifung war vollständig, was sich daran erkennen ließ, daß sich der Röhreninhalt ohne Rückstand in verdünnter Natronlauge löste. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure schied sich das Chlor-Oxychinolin in fester Form ab. Es löst sich in heißem wässerigen Alkohol und fällt beim Erkalten in gelben Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°.

Analyse.

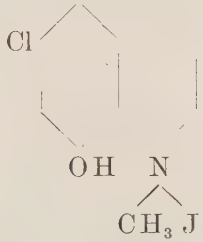
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Substanz: 0,0896 g; CO_2: 0,1976 g; H_2O: 0,0305 g.

C_9H_6ONCl (Mol.-Gew. 179,5).

Berechnet:	Gefunden:
60,17 % C	60,15 % C
3,37 % H	3,81 % H.

p-Chlor-o-Oxychinolin-Jodmethylat.



Die Addition von Jodmethyl wurde durch dreistündiges Erhitzen des p-Chlor-o-Oxychinolins mit der molekularen Menge Jodmethyl im Rohr auf 110° erreicht. Das Reaktionsprodukt wurde der üblichen Behandlung unterworfen. Durch Abkühlen der ziemlich weit eingedampften wässerigen Lösung erhielt ich derbe gelbe Kristalle, die bei 222° schmelzen. Die Ausbeute an Jodmethylat war befriedigend.

Analyse.

Jodbestimmung.

Substanz: 0,1390 g; AgJ: 0,1018 g.

$C_{10}H_9ONClJ$ (Mol.-Gew. 321,5).

Berechnet:	Gefunden:
39,50 % J	39,59 % J.

Auch dieses Jodmethylat bildet kein intermediäres Produkt, denn der auf Zusatz von Ammonkarbonat zu der wässerigen Lösung in der Kälte ausfallende Niederschlag erwies sich als jodfrei. Auch hier entsteht demnach sofort die Base. Um Wiederholungen zu vermeiden, begnügte ich mich damit, dies festgestellt zu haben und schloß hier die Reihe der Untersuchungen über die Jodmethylate substituierter o-Oxychinoline ab.

Die von mir gewonnenen Resultate haben ergeben, daß die Jodmethylate des p-Nitro-, p-Brom- und p-Chlor-o-Oxychinolins beim Behandeln mit verdünnten Alkalien, Ammoniak oder Ammonkarbonat intermediäre Jodide nicht zu bilden vermögen, sondern sofort in die entsprechenden quaternären Ammoniumhydroxyde übergehen. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu der von Claus und Mohl[1] festgestellten Tatsache, daß das Jodmethylat des ana-Brom-o-Oxychinolins unter den genannten Umständen ebenso wie das Jodmethylat des o-Oxychinolins selbst ein intermediäres Jodid liefert. Es ist möglich, daß die Stellung des Substituenten im o-Oxychinolin dabei eine Rolle spielt, doch läßt sich, ehe nicht noch weitere substituierte o-Oxychinoline in dieser Richtung untersucht sind, kein bestimmter Schluß ziehen.

Von nitrierten Chinolonen waren bis jetzt nur die vom o- und p-Oxy- und Alkoxychinolin sich ableitenden Derivate bekannt, die teils bereits von Decker[2], in der Hauptsache aber von Schwarz[3] untersucht worden waren. Meine Aufgabe bestand nun darin, einige Nitroderivate von ana-Alkoxy- und ana-Oxychinolonen darzustellen. Es gelang mir auch auf verschiedenen Wegen

[1] J. f. pr. Ch. (2) 54, 9.

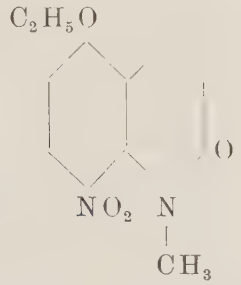
[2] Ber. 42, 1739 ff.

[3] Dr. jur. Schwarz, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1910.

Mono- und Trinitroverbindungen des ana-Aethoxy-N-Alkylchinolons zu erhalten, während die Entstehung eines Dinitroprodukts niemals beobachtet werden konnte. Überhaupt stieß ich bei den Nitrierungsversuchen auf große Schwierigkeiten; es war schwer, die geeigneten Versuchsbedingungen festzustellen, da nur bei ganz bestimmter Konzentration der einwirkenden Salpetersäure und bei ganz bestimmter Dauer der Einwirkung ein einheitlicher Stoff sich bildet. Meist erhielt ich nur Gemische aus verschieden hoch nitrierten Verbindungen. Die Ausbeuten an reinem Nitrochinolon waren denn auch so gering, daß eine Verseifung mit Erfolg nicht ausgeführt werden konnte.

Um zu den Nitroderivaten des ana-Aethoxychinolons zu gelangen, ging ich aus von dem käuflichen ana-Oxychinolin, das nach den Angaben von Reif[1] gereinigt wurde. Den entsprechenden Aethylaether, der bereits von Wiske[2] beschrieben wurde, stellte ich nach dessen Vorschrift dar. Aus ihm gewann ich durch Erhitzen im Rohr mit Jodmethyl auf 100° das Jodmethylat und führte dieses nach der Deckerschen Methode in das Chinolon über. Beide Verbindungen sind schon von Reif[1] hergestellt und beschrieben worden.

Mononitro-ana-Aethoxy-N-Methylchinolon.



[1] Reif, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1906.
[2] Wiske, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1899.

Diese Verbindung entsteht, wenn man ana-Aethoxy-N-Methylchinolon auf dem Dampfbad 5 Minuten mit konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 erwärmt. Beim Eingießen in kaltes Wasser fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen den Schmelzpunkt von 168° zeigt. Aus Alkohol kristallisiert das Produkt in feinen gelben Nadeln, die bei 170° schmelzen. Wie die Analyse zeigt, handelt es sich hier um eine Mononitroverbindung; nach der allgemeinen Substitutionsregel muß die Nitro-Gruppe in der Para-Stellung zur Oxaethyl-Gruppe also an der Ortho-Stelle des Benzolrings stehen.

Analyse.

1. Stickstoffbestimmung.

Substanz: 0,0968 g; N: 10,2 ccm, 24°, 742 mm.

2. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Substanz: 0,1038 g; CO_2: 0,2205 g; H_2O: 0,0440 g.

$C_{12}H_{12}O_4N_2$ (Mol.-Gew. 248).

Berechnet:	Gefunden:
11,29% N	11,47% N
58,06% C	57,94% C
4,84% H	4,74% H.

Trinitro-ana-Aethoxy-N-Methylchinolon.

1 g ana-Aethoxy-N-Methylchinolon wurde mit 10 g rauchender Salpetersäure und 2 g reiner Schwefelsäure 4 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt und das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen. Die sofort sich ausscheidenden Flocken können nach dem Absaugen und Trocknen aus Benzol umkristallisiert werden und bilden dann glänzende braune Kristalle vom Schmelzpunkt 190°.

Die Frage nach der Konstitution dieser Verbindung wurde wegen der Schwierigkeit der Beweisführung offen gelassen. Die größte Wahrscheinlichkeit hat die Annahme für sich, daß zwei Nitrogruppen in den Benzolring eingetreten sind, die dritte im Pyridinring sich befindet.

Analyse.

1. Stickstoffbestimmung.

Substanz: 0,1200 g: N: 19,1 ccm, 29°, 737 mm.

2. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Substanz: 0,1347 g; CO_2: 0,2119 g; H_2O: 0,0373 g.

$C_{12}H_{10}O_8N_4$ (Mol.-Gew. 338).

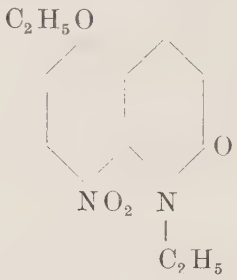
Berechnet:	Gefunden:
16,57% N	16,74% N
42,60% C	42,90% C
2,96% H	3,10% H.

Auch von dem ana-Aethoxy-N-Aethylchinolon wurden einige Nitroderivate dargestellt. Das von Wiske[1] bereits beschriebene Bromaethylat des Aethylaethers oxydierte ich nach Decker zum entsprechenden Chinolon und erhielt dabei die früher schon von Reif[2] dargestellte, bei 62° schmelzende Verbindung. Da das Chinolon meist als Öl ausfällt und nur schwer fest wird, kann man es zweckmäßig mit Aether aufnehmen, nach dessen Verdunsten eine feste kristallinische Masse zurückbleibt.

[1] Wiske, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1899.

[2] Reif, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1906.

Mononitro-ana-Aethoxy-N-Aethylchinolon.



Ein Mononitroderivat bildet sich, wenn man ana-Aethoxy-N-Aethylchinolon 5 Minuten auf dem Dampfbad mit konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 erhitzt. Gießt man die heiße Lösung in Eiswasser, so scheidet sich das Nitrochinolon in voluminösen gelben Flocken ab. Diese zeigen nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 125—128°. Ein reineres Produkt vom Schmelzpunkt 133° gewinnt man durch Umkristallisieren aus wässerigem Alkohol.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

Substanz: 0,1022 g; N: 10,45 ccm, 23°, 736 mm.

$C_{13}H_{14}O_4N_2$ (Mol.-Gew. 262).

Berechnet:	Gefunden:
10,69 % N	11,10 % N.

Trinitro-ana-Aethoxy-N-Aethylchinolon.

1 g Aethylchinolon wurde mit der dreifachen Menge rauchender Salpetersäure 5 Minuten auf dem Dampfbade erwärmt und in viel Eiswasser gegossen, worauf ein

dicker gelblicher Niederschlag ausfiel. Als bestes Kristallisationsmittel erwies sich heißer Alkohol, aus dem beim Abkühlen, auch ohne Wasserzusatz, das nitrierte Chinolon in gelbbraunen breiten Nadeln sich abschied. Der Schmelzpunkt liegt bei 168°.

Vollständiger ist die Nitrierung, wenn man der rauchenden Salpetersäure noch einige Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure zufügt.

Analyse.

1. Stickstoffbestimmung.

Substanz: 0,1032 g; N: 14,6 ccm, 19°, 742 mm.

2. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Substanz: 0,2033 g; CO_2: 0,3316 g; H_2O: 0,0745 g.

$C_{13}H_{12}O_8N_4$ (Mol.-Gew. 352).

Berechnet:	Gefunden:
15,91 % N	15,79 % N
44,32 % C	44,48 % C
3,41 % H	4,15 % H.

Ein weiteres Nitroprodukt des ana-Aethoxy-N-Methylchinolons erhielt ich auf einem ganz anderen Wege. Ich stellte zuerst aus dem Jodmethylat das Nitratmethylat dar und behandelte dieses mit Salpetersäure von verschiedener Konzentration; erst dann führte ich es in der üblichen Weise in das Chinolon über. Die Nitrierung des Nitratmethylats verursacht erhebliche Schwierigkeiten; sie tritt erst ein bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure, und auch dabei entsteht nur eine Mononitroverbindung. Diese unterscheidet sich von der aus dem Chinolon dargestellten wesentlich durch den Schmelzpunkt.

ana-Aethoxychinolin-Nitratmethylat.

Das Nitratmethylat läßt sich gewinnen, wenn man die Lösung des Jodmethylats des ana-Äthoxychinolins mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt und von dem gebildeten Jodsilber abfiltriert. Das Nitratmethylat ist in Alkohol und Wasser so leicht löslich, daß es sich hieraus nicht isolieren läßt. Zweckmäßig verfährt man daher so: Man dampft die wässerige Lösung ganz zur Trockene ein und nimmt den Rückstand mit wenig absolutem Alkohol auf; diesen überschichtet man vorsichtig mit Äther und läßt das Gefäß einige Tage verschlossen stehen. An der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten bilden sich allmählich gelbe Kristalle, die mit der Zeit zu langen Nadeln auswachsen und schließlich den ganzen Flüssigkeitsraum durchsetzen. Sie können ohne weiteres zur Analyse verwandt werden; ihr Schmelzpunkt liegt bei 95°.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

Substanz: 0,1305 g; N: 13,7 ccm, 24°, 742 mm.

$C_{12}H_{14}O_4N_2$ (Mol.-Gew. 250).

Berechnet:	Gefunden:
11,20% N	11,42% N.

Mononitro-ana-Aethoxy-N-Methylchinolon.

Auf das ana-Aethoxychinolin-Nitratmethylat ließ ich unter gelindem Erwärmen 5 Minuten lang rauchende Salpetersäure einwirken. Beim Eingießen in kaltes Wasser fiel kein Niederschlag aus. Ich behandelte die salpetersaure Lösung gleich weiter, indem ich sie unter guter Kühlung in eine konzentrierte und stark alkalische Ferricyankalilösung tropfen ließ. Dabei schied sich das Nitro-ana-Aethoxy-N-Methylchinolon sofort in fester Form ab. Es kristallisiert aus heißem Alkohol in braungelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 208° liegt.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

Substanz: 0,1271 g; N: 13,45 ccm, 25°, 734 mm.

$C_{12}H_{12}O_4N_2$ (Mol.-Gew. 248).

Berechnet:	Gefunden:
11,29 % N	11,33 % N.

Zusammenstellung der Resultate.

1. p-Nitro-o-Methoxychinolin läßt sich durch Erhitzen mit Bromwasserstoff unter Druck glatt zur entsprechenden Oxyverbindung verseifen.
2. p-Nitro-o-Oxychinolin liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in guter Ausbeute das p-Amino-o-Oxychinolin, welches durch das salzsaure Salz, das Platinsalz und die Dibenzoylverbindung gekennzeichnet wurde.
3. Aus p-Amino-o-Methoxychinolin kann über die Diazoverbindung durch Einführung von Chlor oder Brom das p-Chlor- bzw. p-Brom-o-Methoxychinolin erhalten werden, die durch Verseifung in die entsprechenden Oxyderivate übergeführt werden können.
4. Sowohl p-Brom- als auch p-Chlor-o-Methoxychinolin addieren leicht Jodmethyl. Die so erhaltenen Jodmethylate liefern nach der von Decker angegebenen Methode mittels Ferricyankalium die betreffenden Alkylchinolone.
5. Durch Verseifung mit Halogenwasserstoff entstehen aus p-Brom- bzw. p-Chlor-o-Methoxychinolon die entsprechenden Oxychinolone.
6. Aus p-Nitro-, p-Brom- und p-Chlor-o-Oxychinolin können Jodmethylate erhalten werden, wenn auch die Anlagerung von Jodmethyl nur unvollständig erfolgt.
7. Aus den genannten Jodmethylaten wird durch verseifende Agentien, wie Alkalien, Ammoniak oder kohlensaures Ammon kein intermediäres Jodid,

sondern immer gleich die quartäre Ammoniumbase gebildet. Es steht dieses Verhalten im Gegensatz zu demjenigen des o-Oxychinolin- und des ana-Brom-o-Oxychinolin-Jodmethylats, welche unter den gleichen Umständen ein jodhaltiges Zwischenprodukt liefern.

8. Durch Nitrierung der ana-Alkoxy-N-Alkylchinolone können je nach den Versuchsbedingungen Mono- und Trinitroverbindungen erhalten werden.
9. Das Jodmethylat des ana-Aethoxychinolins kann durch Umsetzen mit Silbernitrat in das Nitratmethylat verwandelt werden. Dieses läßt sich mittels Salpetersäure in ein Mononitroderivat überführen, aus dem durch Oxydation nach der Deckerschen Methode das entsprechende Chinolon gebildet wird.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Dr. Howitz für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die mir jederzeit freundlichst gewährte Hilfe und Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. Br., Februar 1913.

Hans W. Ludwig.